Die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff aus Chloroform und Chlor im Licht

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

Von

Kurt Wolff

aus Bielefeld

Tag der mündlichen Prüfung: 19. JUL. 1934

Tag der Promotion: 17. OKT. 1934

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Leipzig 1934

588

Referenten: Prof. Dr. M. Bodenstein
Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus der „Zeitschrift für physikalische Chemie“,
Abteilung B. Band 25, Seite 161—176. 1934.
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., in Leipzig.

Meinem Vater

Digitized by the Internet Archive
in 2026.

https://archive.org/details/IA41550815_0133

Einleitung.

Es liegen bisher zwei Arbeiten vor, die in naher Beziehung zu obigem Thema stehen und deren Resultate infolgedessen hier kurz zu erörtern sind. Die eine Arbeit von COEHN und CORDES[1]) behandelt die Chlorierung von Methan im Licht, die andere von SCHWAB und HEYDE[2]) die Kinetik der photochemischen Chlororformchlorierung in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff.

COEHN und CORDES stellten fest, dass unter ihren Bedingungen — sie arbeiteten bei Atmosphärendruck und bei Temperaturen von 100° bis 170° C — die Reaktion eine Kettenreaktion ist mit einer Quantenausbeute von 10^3 bis 10^4 Mol/E. Als Lichtquelle diente ihnen eine Quarzquecksilberlampe, deren einzelne Linien sie durch einen Quarzmonochromator aussonderten. Die eigentlichen Messungen wurden mit der Linie 4358 Å ausgeführt. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Quantenausbeute im Ultraviolett die gleiche war wie im Blau. Sie fanden ferner, dass bei der Chlorierung lediglich CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4 auftreten, nicht aber C_2Cl_6 und andere Chlorierungsprodukte, und dass die Reaktion durch Verunreinigungen stark gehemmt wird, was sich durch gelegentliches Auftreten einer Induktionsperiode kenntlich macht.

---

[1]) A. COEHN und H. CORDES, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 1. 1930. [2]) G.-M. SCHWAB und U. HEYDE, Z. physikal. Ch. (B) 8, 147. 1930.

Sie untersuchten ferner die Teilreaktionen $CH_3Cl + Cl_2$, $CH_2Cl_2 + Cl_2$ und $CHCl_3 + Cl_2$ getrennt voneinander und fanden hierbei, dass bei allen dreien die Quantenausbeute zu Beginn der Reaktion annähernd die gleiche war. Während sie aber in den ersten beiden Fällen mit dem Fortgang der Reaktion stark absinkt — Verfasser schreiben dies dem hemmenden Einfluss des bei der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoffes zu — bleibt sie bei der Chloroformchlorierung konstant. Sie beträgt hier bei 170° C, bei einer absorbierten Lichtmenge von $2 \cdot 10^{14}$ hν/sec in einem Volumen von etwa 250 cm^3 und einem Chloroform- und Chlordruck von je etwa $^1/_2$ Atm. $2{\cdot}4 \cdot 10^3$ Mol/E. Etwas abgeschwächt wird die Überzeugungskraft ihrer Resultate dadurch, dass weder Chloroform- noch Chlorkonzentration noch Lichtintensität geändert wurden, dass kein Chlorwasserstoff und kein Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt und die Versuche nur bis zu einem geringen Umsatz durchgeführt wurden.

Immerhin scheint Folgendes als sicher angesehen werden zu können. Die Reaktionsprodukte, HCl und CCl_4, üben nur einen geringen oder keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit aus und Cl_2 und $CHCl_3$ gehen nur mit einer niedrigen Potenz in die Geschwindigkeitsgleichung ein; denn anderenfalls hätte bereits zu Beginn der Reaktion ein Absinken der Quantenausbeute eintreten müssen.

Auf Grund dieser Resultate konnte naturgemäss kein Reaktionsschema mit Sicherheit angegeben werden. Insbesondere blieb die Frage nach dem Kettenabbruch noch völlig offen. Als Kettenträger im Falle der Chloroformchlorierung wurde das Radikal CCl_3 angenommen.

Schwab und Heyde, die, wie schon gesagt, in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff arbeiten, kommen zu wesentlich anderen Resultaten. Als Lichtquelle diente eine 200 Watt-Glühlampe, aus der mittels mehrerer Filter ein Wellenlängengebiet mit dem Schwerpunkt bei 5000 Å ausgeblendet wurde. Die Reaktionsgefässe waren kleine Schottsche Küvetten von 15 cm^3 Inhalt. Die Versuchstemperatur betrug 30° C. Bei einer Chlorkonzentration von mehreren Millimolen in 15 cm^3 und etwa der 10fachen an Chloroform betrug die Quantenausbeute nur etwa 10^1. Die absorbierte Lichtintensität war hierbei $0{\cdot}0029$ mE/60′ $\cdot [Cl_2]$, wenn $[Cl_2]$ in Millimolen gegeben ist.

Die Versuche waren nicht sehr gut reproduzierbar, manche fielen sogar vollkommen heraus. Verfasser schieben dies auf Verunreinigungen.

Als Geschwindigkeitsgleichung endlich ergab sich folgender Ausdruck:

$$+\frac{d[CCl_4]}{dt} = \frac{k[Cl_2]^2 \cdot [I_0] \cdot [CHCl_3]}{[Cl_2] + k'[HCl]},$$

d. h. also die Lichtintensität I_0 und die Chloroformkonzentration gehen mit der 1. Potenz in die Gleichung ein, Chlor etwas schwächer als mit der 2. Potenz, HCl, das im Nenner steht, hemmt dagegen die Reaktion.

Obige Gleichung wird durch folgendes Schema erhalten:

$$\begin{aligned}
&1.\ Cl_2 + E &&= 2\,Cl\\
&2.\ Cl + CHCl_3 &&= CCl_3 + HCl\\
&3.\ CCl_3 + Cl_2 &&= CCl_4 + Cl\\
&4.\ CCl_3 + HCl &&= CHCl_3 + Cl\\
&5.\ Cl &&\rightarrow {}^1/_2 Cl_2,
\end{aligned}$$

wenn man für $k = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_3}$ und für $k' = \frac{k_4}{k_3}$ setzt. Wesentlich ist, dass nicht angegeben werden kann, wie die Chloratome verschwinden. Verfasser machen Verunreinigungen dafür verantwortlich. Dies nimmt aber dem Schema von seiner Absicht als wirkliches für die Chloroformchlorierung zu gelten, viel an Überzeugungskraft.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die widersprechenden Angaben der beiden eben besprochenen Arbeiten noch keineswegs dazu geeignet waren, sichere Aussagen über den eigentlichen Reaktionsmechanismus zu machen.

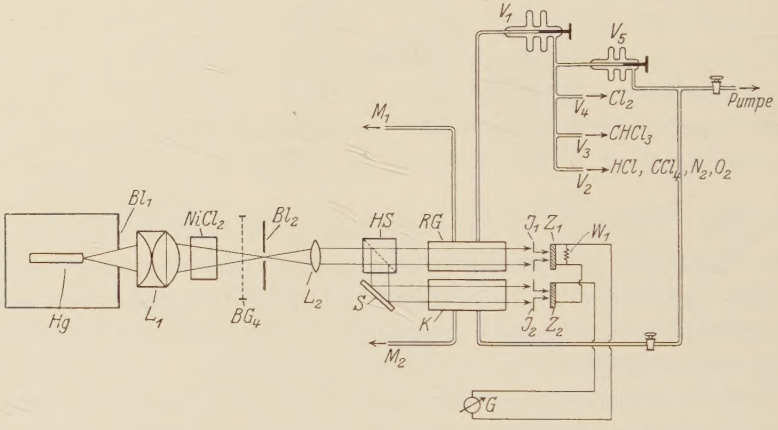
Dies sollte aber Sinn und Zweck unserer Untersuchung sein. Wir wollten unser Ziel erreichen durch Verwendung einer möglichst einwandfreien Versuchsanordnung und genauen Messmethode und möglichst reiner Ausgangssubstanzen. Schon jetzt sei bemerkt, dass unsere Ergebnisse, soweit sie die von Coehn und Cordes berühren, mit diesen übereinstimmen, während sie denen von Schwab und Heyde widersprechen.

Versuchsanordnung und Messmethode.

Da die Reaktion ohne Änderung der Molzahl verläuft, verfolgten wir den Fortgang der Reaktion an der Abnahme der Chlorkonzentration, die wir durch Messen des durchgehenden Lichtes feststellten. Als Reaktionsgefäss (RG) benutzten wir einen Quarzzylinder von etwa 20 cm Länge und 4·9 cm Durchmesser mit planen Endflächen und zwei kapillaren Ansätzen, von denen der eine zum Glasventil V_1, der andere zum Quarzspiralmanometer M_1 führte. Von V_1 führte ein

System von Leitungen und Glasventilen (V_2—V_4) zu den Vorratsgefässen der Reaktionsteilnehmer und der Pumpanlage (V_5). Das Quarzmanometer M_1 diente zum Messen der Partialdrucke der einzelnen Komponenten im Reaktionsgefäss. Ein diesem analog gebautes diente als Kompensationsgefäss (K). Der Chlordruck wurde am Quarzmanometer M_2 abgelesen.

Da es als sicher anzusehen war, dass Fettdämpfe von Einfluss auf die Reaktion waren, wurden an Stelle von Fetthähnen Glasventile



benutzt. Auch in den Apparaturen, die zur Reinigung bzw. Darstellung der Reaktionsteilnehmer dienten, wurden Fetthähne vermieden.

Reaktions- und Kompensationsgefäss befanden sich in einem elektrisch geheizten und gerührten Wasserthermostaten, der an der Vorder- und Hinterwand mit Fenstern aus Uviolglas versehen war, und dessen Temperatur auf $\pm 1/5°$ konstant gehalten wurde.

Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe (Hg) von Heraeus (Hanau), die in end-on-Stellung brannte (160 Volt, 3·2 Amp.). Durch eine 5 cm-Schicht von $NiCl_2$-Lösung und ein Schottsches BG 4-Filter (F) wurde die Linie 4358 Å isoliert. Das Licht war, wie photographische Aufnahmen und die Berechnung seines Extinktionskoeffizienten zeigten, der sehr genau mit dem von H. v. Halban und Siedentopf für die Wellenlänge $\lambda = 4358$ Å gemessenen übereinstimmte, weitgehend monochromatisch.

Das durch mehrere Blenden (Bl) und Linsen (L) parallel und homogen gemachte Lichtbündel wurde durch einen halbdurchlässigen

Spiegel (HS), der sich zum Schutz vor atmosphärischen Einflüssen auf der inneren Diagonalfläche eines Glaswürfels befand, in zwei ziemlich genau gleiche Teile zerlegt. Der eine durchsetzte direkt das Reaktionsgefäss, während der andere mit Hilfe eines Oberflächenspiegels (S) (Platin auf Glas) durch das Kompensationsgefäss geleitet wurde. Beide Lichtbündel trafen hinter den Gefässen auf Photozellen (Z_1 und Z_2).

Wir benutzten Selen-Sperrschicht-Photozellen mit einem Durchmesser von 3·5 cm, wie sie von der Firma S. A. F. Nürnberg geliefert werden. Sie haben sich bei unseren Messungen sehr gut bewährt. Wir schalteten sie gegeneinander und kompensierten die Ströme im Licht durch einen der Zelle Z_1 (Hauptstrahl) parallel gelegten sehr guten Präzisionswiderstand (W). Als Nullinstrument diente ein Galvanometer von Siemens & Halske (80 Ω innerer Widerstand bei einer Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-9}$ Amp.). Zu beachten ist, dass die Zellen auf konstanter Temperatur gehalten werden und nur kurze Zeit hindurch und nicht sehr intensiv belichtet werden. Es tritt sonst eine Erwärmung der Oberfläche bzw. Ermüdungserscheinungen auf, wodurch Nullpunktsänderungen hervorgerufen werden. Das Licht wurde in unserem Falle nach seinem Austritt aus Rg und K noch durch vor den Photozellen angebrachte verstellbare Irisblenden (J) geschwächt. Da die Photozellen nicht ganz gleich empfindlich waren, konnte sie schon durch verschiedene Stellung der Blenden roh kompensiert werden.

Die Versuche wurden nun so ausgeführt, dass zunächst eine Eichkurve aufgestellt wurde, die angab, welcher Chlordruck im Reaktionsgefäss einem bestimmten Chlordruck im Kompensationsgefäss entsprach. Diese Eichkurve wurde von Zeit zu Zeit nachgeprüft. War sie bekannt, und die Hg-Lampe eingebrannt, so wurde in das Kompensationsgefäss ein bestimmter Chlordruck und in das Reaktionsgefäss der diesem entsprechende Druck und die gewünschte Menge an Chloroform und Zusatzgasen eingelassen. Als Mischzeit wurde stets $^1/_2$ Stunde genommen. Dann wurde aus dem Kompensationsgefäss eine bestimmte Menge — etwa 5 bis 10 mm — Chlor abgepumpt und die Belichtungszeit bestimmt, nach der das Galvanometer wieder in seine alte Ruhelage gelangt war. Die Zellen wurden hierbei nicht ständig dem Licht ausgesetzt, sondern nur zeitweise.

Bei etwa 30 % Lichtabsorption, entsprechend etwa 70 mm Chlor, konnte der Gesamtdruck an Chlor auf $^1/_4$ % genau bestimmt werden — wir lasen am Galvanometer nur auf 1 mm genau ab —. Dem ent-

spricht für die ΔCl_2 eine Genauigkeit von 3 bis 5%. Bei hohen Chlordrucken war die Genauigkeit etwas geringer, etwa 8% für ΔCl_2. Da unsere Versuche jedoch gut reproduzierbar waren, konnte durch Reihenversuche ein sehr genauer Mittelwert für die Konstanten erhalten werden.

Darstellung der Ausgangssubstanzen.

Das Chlor war Bombenchlor der I.G. Es wurde eine grössere Menge verflüssigt und dann im Vakuum mehrere Male fraktioniert. Auf diese Weise erhält man es weitgehend frei von O_2, H_2O und HCl.

Das Chloroform war reinstes Produkt von Kahlbaum. Es wurde, um es von Alkohol zu befreien, zunächst fünfmal mit Wasser geschüttelt[1]), dann längere Zeit mit $CaCl_2$ und Na behandelt und im Vakuum mehrere Male über P_2O_5 hin und her destilliert. Schliesslich wurde es noch viermal fraktioniert. Dass das so gewonnene Chloroform genügende Reinheit besass, wurde in der Weise festgestellt, dass mit auf etwas verschiedene Art gereinigten Proben Belichtungsversuche gemacht wurden, die alle die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit ergaben.

Der Tetrachlorkohlenstoff war schwefelfreies Produkt von Merck. Er wurde nach dem von Grimm[2]) angegebenen Verfahren gereinigt[3]) und siedete innerhalb von $^2/_{100}°$.

Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, erst durch konzentrierte Schwefelsäure, dann über erhitzte reduzierte Kupferspiralen und schliesslich abermals durch Schwefelsäure, ein Staubfilter und eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle geleitet.

Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen, erst durch konzentrierte Schwefelsäure, dann durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle geleitet.

Der Chlorwasserstoff wurde mit konzentrierter Schwefelsäure aus reinstem $NaCl$ (Kahlbaum) im Hochvakuum entwickelt. Darauf wurde er in zwei Fällen aus dem flüssigen Zustand destilliert.

Die Versuche.

Es wurde zunächst bei konstantem Chlordruck der Chloroformdruck variiert und zwar zwischen 30 und 120 mm Quecksilber. Es zeigte sich, dass die Geschwindigkeit unabhängig vom Partialdruck des Chloroforms ist (Versuche 1, 2, 3).

---

[1]) P. Günther und G. Cronheim, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 201. 1930. [2]) Grimm, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 181. 1929. [3]) Herr cand. chem. Sundhoff stellte uns freundlicherweise die gewünschte Menge zur Verfügung.

Die angegeben Versuche wurden alle bei 60° C ausgeführt. In den Tabellen bedeuten Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 usw. die Drucke der entsprechenden Gase in Millimeter Hg bei 0° C. t ist die Zeit in Minuten. ΔCl_2 die verbrauchte Chlormenge während der Zeit Δt, k eine Konstante, die noch später erklärt wird, und Q die Quantenausbeute. Q gibt die Anzahl der gebildeten CCl_4-Moleküle bzw. die Anzahl der verschwundenen Cl_2-Moleküle pro absorbiertes $h\nu$ an.

Nr. 1. $Cl_2 = 77{\cdot}5$ mm, $CHCl_3 = 49{\cdot}1$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
15	6·5	1·9	344
23	10·5	2·2	275
24	7·1	1·7	307
		Mittel: 19·0	

Nr. 2. $Cl_2 = 78{\cdot}6$ mm, $CHCl_3 = 128{\cdot}0$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
17	7·1	2·1	338
24	8·2	1·6	268
20	7·6	2·0	331
		Mittel: 19·0	

Nr. 3. $Cl_2 = 76{\cdot}2$ mm, $CHCl_3 = 32{\cdot}3$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
16·75	7·1	1·9	310
16·5	6·3	1·6	287
19	6·2	1·7	279
		Mittel: 17·0	

Es wurde nunmehr die Chloroformkonzentration konstant gehalten und der Chlordruck variiert (zwischen 50 und 170 mm). Die Geschwindigkeit war annähernd proportional der ersten Potenz vom Chlor.

Nr. 4. $Cl_2 = 48{\cdot}8$ mm, $CHCl_3 = 47{\cdot}4$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
18·75	5·8	2·1	344
37·75	8·1	1·7	275
31·25	6·2	1·7	307
		Mittel: 18·4	

Nr. 5. $Cl_2 = 163$ mm, $CHCl_3 = 48{\cdot}4$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
7·75	7·5	2·2	388
8·75	7·5	1·9	349
9·75	7·5	1·85	334
		Mittel: 19·8	

Da bei unseren Versuchsbedingungen die Lichtabsorption noch ziemlich genau proportional dem Chlordruck verläuft, konnte aus den vorangehenden Versuchen noch nicht geschlossen werden, ob die Geschwindigkeit proportional $[Cl_2]$ oder $[I_{abs}]$ verläuft. Um dies entscheiden zu können, musste die Lichtintensität I_0 geändert werden. Es wurde dadurch erreicht, dass in den Strahlengang ein geschwärztes Kupferdrahtnetz gebracht wurde. Wie direkte Messungen mit der Thermosäule anzeigten, reduzierte dieses die ursprüngliche Lichtstärke auf ein Drittel. Wie die Versuche 10 und 11 zeigen, sank die Geschwindigkeit auf den 1·75ten Teil, also auf $1/3$. Die Geschwindigkeit ist also proportional $[I_{abs}]^{1/2}$. D. h. die Quantenausbeute bei den Versuchen mit geringerer Intensität steigt um den Faktor $\sqrt{3}$.

In den Versuchen 6 und 7 von 295 (Mittelwert von Versuch 7) auf 550 (Mittelwert von Versuch 6). $\frac{550}{295} = 1{\cdot}86$, während $\sqrt{3} = 1{\cdot}74$ ist. Die Konstanten k, bei deren Berechnung die Änderung von I_0 berücksichtigt wurde, bleiben dagegen die gleichen.

$$I_0' = \frac{I_0}{3}.$$

Nr. 6. $Cl_2 = 76{\cdot}8$ mm,
$CHCl_3 = 48{\cdot}5$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
22	6·15	2·1	600
26·5	6·5	2·0	570
31·5	6·15	1·8	492

Mittel: 19·5

Nr. 7. $Cl_2 = 76{\cdot}8$ mm,
$CHCl_3 = 48{\cdot}5$ „ .

Δt	Δx	$k \cdot 10^{-1}$	Q
14·5	5·8	1·8	296
17	6·6	1·8	302
18·5	6·1	1·7	284

Mittel: 18·0

Um zu sehen, ob die Reaktionsprodukte oder der Totaldruck von Einfluss sind, wurden grössere Mengen von Salzsäure, Tetrachlorkohlenstoff und Stickstoff, letzterer als indifferentes Gas zur Erhöhung des Gesamtdruckes, der Reihe nach zugesetzt und die Reaktion verfolgt. Es zeigte sich jedoch, dass sie alle ohne Bedeutung für den Ablauf der Reaktion sind.

Nr. 8. $Cl_2 = 78{\cdot}6$ mm,
$CHCl_3 = 48{\cdot}3$ „ ,
$HCl = 82{\cdot}0$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
19	7·5	1·7	281
20	6·9	1·6	270
21	6·2	1·7	252

Mittel: 16·6

Nr. 9. $Cl_2 = 78{\cdot}6$ mm,
$CHCl_3 = 48{\cdot}3$ „ ,
$HCl = 0$.

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
19·5	7·5	1·7	275
18	6·9	1·8	300
22	6·9	1·7	269

Mittel: 17

Nr. 10. $Cl_2 = 78{\cdot}6$ mm,
$CHCl_3 = 48{\cdot}3$ „ ,
$HCl = 82{\cdot}0$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
22·5	7·8	1·5	246
18·5	6·7	1·7	284
23	6·9	1·6	255

Mittel: 16·0

Nr. 11. $Cl_2 = 78{\cdot}7$ mm,
$CHCl_3 = 47{\cdot}7$ „ ,
$CCl_4 = 66{\cdot}5$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
23	7·8	1·5	246
26	8·2	1·5	247
24	6·7	1·5	244

Mittel: 15·0

Nr. 12. $Cl_2 = 78{\cdot}7$ mm,
$CHCl_3 = 47{\cdot}7$ „ ,
$CCl_4 = 0$.

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
20	7·4	1·6	263
22	8·1	1·8	288
27	8·1	1·4	232

Mittel: 16·0

Nr. 13. $Cl_2 = 78{\cdot}7$ mm,
$CHCl_3 = 47{\cdot}7$ „ ,
$CCl_4 = 66{\cdot}5$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
18·5	7·0	1·5	253
24	7·9	1·6	256
23·5	7·7	1·7	284

Mittel: 16·0

Nr. 14. $Cl_2 = 78{\cdot}6$ mm,
$CHCl_3 = 48{\cdot}0$ „ .
$N_2 = 81{\cdot}6$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
19·5	7·8	1·7	284
20·5	7·1	1·5	271
23	7·0	1·6	261
	Mittel:	16·0	

Nr. 15. $Cl_2 = 78{\cdot}6$ mm,
$CHCl_3 = 48{\cdot}0$ „ .
$N_2 = 284$ „ .

Δt	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
15·5	6·3	1·7	288
20·5	7·0	1·6	261
19·5	6·1	1·8	286
	Mittel:	17·0	

Es wurde ferner noch der Temperaturkoeffizient bestimmt und zwar durch Versuche bei 50° und 70° C. Als Mittelwert wurde $1{\cdot}45 \pm 0{\cdot}1$ für Temperaturen zwischen 50° und 60° erhalten. Dies entspricht einer Aktivierungswärme von $7{\cdot}9$ kcal $\pm 1{\cdot}5$.

Aus den bisherigen Angaben folgt also, dass die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff sich durch die Gleichung darstellen lässt:

$$+\frac{d[CCl_4]}{dt} = -\frac{d[Cl_2]}{dt} = k[Cl_2]^{1/2} \cdot [I_{abs}]^{1/2},$$

wobei k bei 50° C für je 10° Temperaturerhöhung auf das $1{\cdot}45$fache anwächst.

Die Bestimmung der Quantenausbeute.

Zur Bestimmung der Quantenausbeute wurde die Lichtintensität vor und hinter dem Reaktionsgefäss mit einer Mollschen Flächen-Thermosäule und dem weiter vorn beschriebenen Siemens-Spiegelgalvanometer gemessen. Es wurde für die Reflexionsverluste an der vorderen und hinteren Uviolfläche des Thermostaten korrigiert und dann der Mittelwert aus der Gesamtenergie vor und hinter dem Gefäss als I_0 genommen. Die Thermosäule war vorher gegen eine von dem Bureau of Standards, Washington D. C., gelieferten Kohlefadenlampe geeicht worden. I_0 betrug bei unserer Versuchsanordnung $1{\cdot}2 \cdot 10^{15}\ h\nu$/sec. Die Genauigkeit dieser Zahl und somit der Quantenausbeute[1]) beträgt $\pm 10\,\%$[1]).

Der Einfluss des Sauerstoffs.

Es war von vornherein nach den Erfahrungen bei anderen Reaktionen zu vermuten, dass Sauerstoff eine hemmende Wirkung aus-

[1]) Der Unterschied zwischen k und Q bei den Versuchen 1 bis 7 und 7 bis 15 ist darin begründet, dass in beiden Serien verschiedene Lampen verwendet wurden und nur die Intensität der zweiten Lampe gemessen wurde. Das Q der ersten Serie gibt demnach nicht die genaue Quantenausbeute wieder, sondern ist nur eine dieser proportionalen Grösse, etwa 7/6 davon.

üben würde. Die Versuche bestätigten dies. Und zwar stellte sich heraus, dass zunächst die CCl_4-Bildung praktisch völlig unterdrückt wird und eine Phosgenbildung einsetzt. Ist aller Sauerstoff verbraucht, so beginnt die CCl_4-Bildung in der eingangs geschilderten Weise. Das Phosgen wird nach der Bruttogleichung:

$$2\,CHCl_3 + O_2 = 2\,COCl_2 + 2\,HCl$$

gebildet, d. h. es tritt eine Druckzunahme ein, die der zugesetzten Sauerstoffmenge entspricht.

Nr. 16. $Cl_2 = 79{\cdot}0$ mm, $CHCl_3 = 81{\cdot}0$ „ , $O_2 = 15{\cdot}9$ „ .

Δt	$+\Delta p$	ΔCl_2	$k \cdot 10^{-1}$	Q
6′	2·7	—		
15′	6·2	—		
28′	5·7	—		
54*	—	7·1	—	—
17	—	6·65	1·8	300
20	—	6·9	1·8	287

Nr. 17. $Cl_2 = 78{\cdot}3$ mm, $CHCl_3 = 81{\cdot}3$, $O_2 = 83{\cdot}0$.

Δt	$+\Delta p$	ΔCl
9·25	3·8	—
12	3·4	—
30·25	7·8	—
41	8·4	—
12	1·8	—
70	9·2	—

* Die Zeit, bei der die CCl_4-Bildung einsetzt, lässt sich nicht genau feststellen.

Die Reaktion, die interessante Ergebnisse zu liefern verspricht, wird weiter untersucht.

Aufstellung eines Reaktionsschemas und Diskussion der Versuchsergebnisse.

Es handelt sich nun darum, ein Reaktionsschema zu finden, das die gefundenen Gesetzmässigkeiten zu deuten vermag und zu der empirischen Geschwindigkeitsgleichung führt.

Die erste Reaktion ist ohne weiteres durch das verwendete Licht gegeben.

$$Cl_2 + E_{436} = 2\,Cl. \qquad (1)$$

Als daran anschliessende Reaktionen sind denkbar:

$$CHCl_3 + Cl = CHCl_2 + Cl_2 \quad -13\text{ kcal}. \qquad (2a)$$

$$CHCl_3 + Cl = CCl_3 \quad + HCl + X\text{ kcal}^1). \qquad (2b)$$

Praktisch eintreten wird nun (2b), da Reaktion (2a) zu stark endotherm ist. Obwohl die Abtrennungsarbeit des H-Atoms im $CHCl_3$ nicht genau bekannt ist, ist für (2b) eine, wenn auch schwache,

[1]) Bei der Berechnung der Wärmetönungen ist für $C-Cl$ 71 kcal, für D_{Cl_2} 57·5 und für D_{HCl} 101 kcal gesetzt worden.

positive Wärmetönung zu erwarten. (X hat einen kleinen positiven Wert.) Reaktion (2b) kommt auch in den Reaktionsmechanismen früherer Arbeiten[1]) vor.

Das Radikal CCl_3 ist der eigentliche Kettenträger und reagiert weiter nach (3).

$$CCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + Cl + 13 \text{ kcal}. \qquad (3)$$

Als Kettenabbruch haben wir die Reaktion

$$CCl_3 + CCl_3 + Cl_2 = 2\,CCl_4 + 25 \text{ kcal}, \qquad (4)$$

so dass das gesamte, wie man sieht, ausserordentlich einfache Schema lautet

$$\begin{aligned} &1.\ Cl_2 + E_{436} = 2\,Cl. \\ &2.\ Cl + CHCl_3 = CCl_3 + HCl. \\ &3.\ CCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + Cl. \\ &4.\ CCl_3 + CCl_3 + Cl_2 = 2\,CCl_4. \end{aligned}$$

Reaktion (4) als Endreaktion und nicht einen Kettenabbruch über eine Reaktion mit Chloratomen anzunehmen hat folgende Gründe:

In der empirisch gefundenen Geschwindigkeitsgleichung kommt die Chloroformkonzentration nicht vor, d. h. dass praktisch jedes Cl-Atom mit Chloroform reagiert und nicht vorher verschwindet. In diesem Falle müsste nämlich immer die Chloroformkonzentration im Zähler der Gleichung auftreten.

Die Unabhängigkeit der CCl_4-Bildung vom Totaldruck, und das Auftreten von $[I_{abs}]^{1/2}$ und $[Cl_2]^{1/2}$ führen dann ohne weiteres zu Reaktion (4). Es mag zunächst etwas verwunderlich erscheinen, dass an Stelle von (4) nicht eine Reaktion (5) $CCl_3 + CCl_3 + M - C_2Cl_6$ tritt. Abgesehen davon, dass eine solche Reaktion nicht zu dem experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgesetz führt, ist es auch tatsächlich nicht gelungen unter den Chlorierungsprodukten[2]) C_2Cl_6 nachzuweisen. Wir pumpten nämlich die Reaktionsprodukte mehrerer Versuche durch eine gekühlte Falle und liessen das Kondensat dann unter Bedingungen verdampfen, bei denen das schwer flüchtige C_2Cl_6 hätte zurückbleiben müssen. Es waren aber keine Spuren hiervon zu entdecken Dies beweist, dass eine Reaktion (5), wenn überhaupt, so doch um mehrere Grössenordnungen langsamer verläuft als Reaktion (4).

[1]) Coehn und Cordes, loc. cit. Schwab und Heyde, loc. cit. M. Polanyi und St. Bogdandy, Z. Elektrochem. **33**, 554. 1927. [2]) Coehn und Cordes, loc. cit.

Für die Geschwindigkeit der Tetrachlorkohlenstoffbildung erhält man aus obigem Schema die Gleichung:

$$+\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_3[CCl_3]\cdot[Cl_2] + 2k_4[CCl_3]^2[Cl_2].$$

Drückt man hierin nach den üblichen Rechenmethoden die Konzentration der Zwischenprodukte durch die Konzentration der Ausgangsstoffe aus, so erhält man:

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_3\sqrt{\frac{[Cl_2][I_{abs}]}{k_4}} + 2I_{abs}. \qquad (I)$$

Falls I_{abs} klein gegen den ersten Summanden ist, erhält man also den empirisch gefundenen Ausdruck

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k[Cl_2]^{1/2}[I_{abs}]^{1/2}, \text{ wobei dann } k = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}}. \qquad (II)$$

Definitionsgemäss ist nun $\frac{d[CCl_4]}{dt} / I_{abs}$ = Quantenausbeute = Q. Man kann dann die Gleichung (I) auch schreiben:

$$Q - 2 = k[Cl_2]^{1/2}[I_{abs}]^{-1/2}, \qquad (III)$$

woraus man für die Konstante k dann den Wert erhält:

$$k = \frac{Q-2}{[Cl_2]^{1/2}[I_{abs}]^{-1/2}}.$$

Dies ist das k unserer Tabellen, dabei ist für Q die Quantenausbeute, für Cl_2 der Chlordruck in Millimeter Quecksilber bei 0° C und für I_{abs} der von I_0 absorbierte Bruchteil genommen worden. k hängt also noch von I_0 ab.

Für konstantes I_0 und eine Absorption proportional $[Cl_2]$ findet man

$$Q - 2 = \frac{k}{\sqrt{k_1 I_0}} = k', \qquad (IV)$$

also sobald $Q \gg 2$, eine konstante Quantenausbeute. Dies ist in der Mehrzahl unserer Versuche realisiert.

Ändert sich aber bei konstantem Chlordruck das eingestrahlte Licht I_0, so steigt die Quantenausbeute mit sinkender Intensität (siehe Versuch 6 und 7 auf S. 168). $Q \sim [I_{abs}]^{-1/2}$. Wenn dagegen I_{abs} konstant ist, etwa bei sehr hohem Chlordruck, so ändert sich die Quantenausbeute proportional $[Cl_2]^{1/2}$. Dieser Fall ist aus technischen Gründen bei unserer Versuchsanordnung nicht durchführbar gewesen.

Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen.

Aus den Versuchen direkt angebbar ist:

$$k = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}} = \frac{Q-2}{[Cl_2]^{1,2}\cdot[I_{abs}]^{1/2}}.$$

Setzen wir die entsprechenden Werte ein, so erhalten wir folgendes: Für $Q=2 \sim 300$ Mol E; $Cl_2 \sim 75$ mm (60°) $\sim 3{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter; $I_{abs} \sim 0{\cdot}30 \cdot I_0$; $I_0 \sim 1{\cdot}2 \cdot 10^{15}$ $h\nu$/sec. I_0 muss in EINSTEIN/Liter angegeben werden. Bei einem Gefässinhalt von 340 cm wird

$$I_{abs} = \frac{1{\cdot}2 \cdot 10^{15} \cdot 0{\cdot}3 \cdot 1000}{6{\cdot}06 \cdot 10^{23} \cdot 340} = 1{\cdot}75 \cdot 10^{-9} \text{ E} \cdot \text{l}^{-1}/\text{sec}^{-1}.$$

Also

$$k = \frac{300 \cdot \sqrt{1{\cdot}75 \cdot 10^{-9}}}{3{\cdot}6 \cdot 10^{-3}} = 2{\cdot}1 \cdot 10^{1}.$$

Um hieraus k_3 berechnen zu können, müssen wir nur noch die Annahme machen, dass Reaktion (4) eine Dreierstossreaktion ist, die, da sie exotherm ist, bei annähernd jedem Stoss mit einem Chlormolekül vonstatten geht. Dann kann man für k_4 in erster Näherung setzen:

$k_4 = 10^{11}$ (bimolekulare Stosszahl[1])) $\cdot 2 \cdot 10^{-4}$ (Dreierstossfaktor für $^1/_{10}$ Atm. Chlordruck).

Dann ist:

$$k_3 = 2{\cdot}1 \cdot 10^{-1} \sqrt{2 \cdot 10^{7}} = 10^{3} \text{ Liter/Mol} \cdot \text{sec}.$$

k_3 lässt sich noch auf andere Weise aus den Versuchen direkt ableiten. Der gemessene Temperaturkoeffizient von k ist nämlich in guter Annäherung der von k_3; denn $k = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}}$ und k_4 soll ja im wesentlichen temperaturunabhängig sein. Dann ist:

$$k_3 = \text{Stosszahl} \cdot 10^{-\frac{7{\cdot}9}{4{\cdot}57 \cdot 328}} = 10^{10}{}^{2)} \cdot 10^{-5{\cdot}30} = 5 \cdot 10^{4} \text{ Liter/Mol} \cdot \text{sec}.$$

Die beiden erhaltenen Werte stimmen also bis auf $1^1/_2$ Zehnerpotenzen überein. Diese Übereinstimmung ist bei den gemachten Vereinfachungen (Stosszahlen) und der Ungenauigkeit in der Grösse von Q als sehr gut zu bezeichnen. Gleichzeitig folgt natürlich hieraus, dass Reaktion (4) tatsächlich eine Reaktion ist, die ohne Aktivierungswärme, also bei annähernd jedem Stoss verläuft.

Es ist somit nur noch k_2 zu bestimmen und hierfür lässt sich auch eine obere und untere Grenze angeben. Die obere Grenze ist naturgemäss die Stosszahl, die untere lässt sich auf Grund folgender Überlegungen angeben:

---

[1]) Es hat keinen Sinn, die Stosszahlen genau auszurechnen, da man den Dreierstossfaktor und die sterischen Faktoren nur sehr roh schätzen kann. [2]) Als sterischer Faktor ist $^1/_{10}$ genommen.

Es gibt zahlreiche Kettenreaktionen, bei denen Chloratome eine Rolle spielen, und bei denen diese durch Rekombination oder Diffusion an die Wand verschwinden[1]). Wenn nun, in dem von uns untersuchten Fall, diese Reaktionen keine Rolle spielen, so heisst dies, dass die stationäre Chloratomkonzentration so klein ist, dass durch keine dieser beiden Reaktionen merkliche Mengen von Atomen in Moleküle übergeführt werden. Die untere Grenze für die *Cl*-Atomkonzentration, bei der dies eintritt, lässt sich berechnen. Ferner lässt sich aus unserem Schema eine Gleichung für die stationäre Chloratomkonzentration während der Reaktion angeben. Durch Einsetzen des Minimalwertes für $[Cl]$ in diese Gleichung lässt sich dann ein unterer Wert für k_2 angeben.

Für die stationäre *Cl*-Atomkonzentration folgt aus unserem Schema:

$$[Cl] = \frac{2 I_{abs} + k_3 [C Cl_3] [Cl_2]}{k_2 [CHCl_3]} = \frac{2 I_{abs} + k [Cl_2]^{1/2} \cdot [I_{abs}]^{1/2}}{k_2 [CHCl_3]}.$$

Setzt man die bei der Berechnung von k_3 angegebenen Werte hierin ein, so ergibt sich

$$[Cl] = \frac{3{\cdot}5 \cdot 10^{-9} + 2{\cdot}1 \cdot 10^{-1} \cdot 6{\cdot}10^{-2} \cdot 4{\cdot}2 \cdot 10^{-5}}{k_2 \cdot 3{\cdot}5 \cdot 10^{-3}} = \frac{1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}}{k_2}.$$

$$[Cl] = \frac{1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}}{k_2} \text{ Mol/Liter.} \qquad \text{(I)}$$

Fall 1. Nimmt man Rekombination der *Cl*-Atome in Dreierstoss an, so gilt folgender Ansatz:

$$+ \frac{d[Cl]}{dt} = 2 I_{abs} = 0{\cdot}72 \cdot 10^{15} \text{ Liter/sec in } 340 \text{ cm}^3 = 1{\cdot}05 \cdot 10^{-9} \text{ E Liter} \cdot \text{sec}$$

$$= -\frac{d[Cl]}{dt} = 10^{11} \cdot 5 \cdot 10^{-4} [Cl]_1^2.$$

(Anzahl der Dreierstösse bei einem Gesamtdruck von $^1/_3$ Atm.).

Hieraus folgt für $[Cl]_1 = 4{\cdot}5 \cdot 10^{-9}$ Mol/Liter.

Da man bereits einen Verbrauch von *Cl*-Atomen von 1 % nach dieser Reaktion hätte merken müssen, ist die tatsächliche *Cl*-Konzentration

$$[Cl] < 4{\cdot}5 \cdot 10^{-10} \text{ Mol/Liter.} \qquad (1)$$

Fall 2. Die Chloratome werden durch Diffusion an die Wand verbraucht. Der Gefässdurchmesser beträgt etwa 4 cm, die Temperatur 60° C, der Druck $^1/_3$ Atm. Als mittlere Lebensdauer kann man

[1]) M. Bodenstein, S. Lenher, C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 394. 1929; H.-J. Schumacher und G. Stieger, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 169. 1931.

dann $\tau \sim {}^1/_2$ sec setzen. Wenn man noch annimmt, dass jedes Cl-Atom sofort an der Wand haften bleibt, so erhält man

$$2\,I_{abs} = 1{\cdot}05 \cdot 10^{-9} = \frac{[Cl]_{II}}{\tau};\ [Cl]_{II} = 0{\cdot}52 \cdot 10^{-9}\ \text{Mol/Liter}.$$

Damit auch die Diffusion nicht merklich wird, muss die wirkliche Atomkonzentration höchstens 1 % dieses Wertes erreichen.

$$[Cl] < 0{\cdot}52 \cdot 10^{-11}\ \text{Mol/Liter}. \qquad (2)$$

Da (2) den kleineren Wert für die Chloratomkonzentration gibt, muss man ihn in Gleichung (I) setzen, um für k_2 die untere Grenze zu erhalten.

$$k_2 > \frac{1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}}{0{\cdot}52 \cdot 10^{-11}} > 3 \cdot 10^7\ \text{Liter/Mol} \cdot \text{sec}.$$

Nehmen wir als Stosszahl 10^{10} [1]), so ergibt sich als Aktivierungswärme der Reaktion (2) ein Wert von $q_2 < 3{\cdot}8$ kcal.

Hiermit wäre auch die letzte der in unserem Schema angegebenen Teilreaktionen berechnet.

Schluss.

Zum Schluss soll noch kurz auf die eingangs erwähnten Arbeiten von Coehn und Cordes und Schwab und Heyde eingegangen werden. Wie man sofort sieht, passen die Ergebnisse der ersteren Autoren völlig in das von uns angegebene Schema, dagegen besteht, insbesondere beim ersten Überblick, ein starker Gegensatz mit den Befunden von Schwab und Heyde. So ist insbesondere die dort angegebene Quantenausbeute um ungefähr eine Grössenordnung kleiner als man sie nach unseren Ergebnissen umgerechnet auf die dort angegebenen Bedingungen erwarten sollte.

Der Hauptunterschied zwischen den beiden Arbeiten besteht darin, dass bei Schwab und Heyde die Cl-Atome die Ketten abbrechen, und zwar wahrscheinlich durch Reaktion mit einer Verunreinigung, während bei uns die CCl_3-Radikale die Ketten beenden. Hierdurch wird einmal die geringe Quantenausbeute bei Schwab erklärt und dann auch das Auftreten von I^1_{abs} und $[CHCl_3]^1$ im Zähler der Geschwindigkeitsgleichung. Zur Deutung der bei ihnen auftretenden HCl-Hemmung nehmen Schwab und Heyde die Reaktion:

$$CCl_3 + HCl = CHCl_3 + Cl$$

an. Diese Reaktion kann tatsächlich auftreten. Sie würde sich jedoch bei uns nicht bemerkbar machen, wie eine einfache Überlegung und

[1]) Als sterischer Faktor ist ${}^1/_{10}$ gesetzt.

Rechnung zeigt, da ja bei uns die Cl-Atome sofort weiter reagieren unter Rückbildung von CCl_3. Bei Schwab und Heyde dagegen können sie vorher verbraucht werden.

Die verschiedenen Resultate lassen sich also zwanglos erklären.

Zusammenfassung.

Es wird die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff aus Chlor und Chloroform im Licht bei Temperaturen zwischen 50° und 70° C eingehend untersucht.

Die Reaktion ist eine Kettenreaktion. Der Temperaturkoeffizient beträgt $1{\cdot}45 \pm 0{\cdot}1$ bei 50° bis 60° C.

Es wird ein Geschwindigkeitsgesetz

$$+\frac{d[CCl_4]}{dt} = k[Cl_2]^{1/2} \cdot [I_{abs}]^{1/2} + 2\,I_{abs}$$

aufgefunden, das den gesamten Reaktionsverlauf wiederzugeben gestattet und folgendes Reaktionsschema angegeben, das zwanglos zu diesem Gesetz führt:

$$\begin{aligned}
&1.\ Cl_2 + E &&= Cl + Cl.\\
&2.\ Cl + CHCl_3 &&= CCl_3 + HCl.\\
&3.\ CCl_3 + Cl_2 &&= CCl_4 + Cl.\\
&4.\ CCl_3 + CCl_3 + Cl_2 &&= 2\,CCl_4.
\end{aligned}$$

Die einzelnen Reaktionen werden eingehend diskutiert und ihre Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungswärmen angegeben.

Reaktion 2 hat eine Aktivierungswärme von $q_2 < 4{\cdot}3$ kcal, Reaktion 3 eine solche von $q_3 \sim 8$ kcal und Reaktion 4 von $q_4 \sim 0$ kcal.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns bei der Untersuchung unterstützte, sind wir zu grossem Dank verpflichtet.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Vorstehende Arbeit wurde vom Sommersemester 1931 bis Wintersemester 1933 im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Herrn Privatdozent Dr. H.-J. Schumacher möchte ich an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank für die Anregung und unermüdliche Förderung meiner Arbeit aussprechen. Auch Herrn Prof. Bodenstein bin ich für seine Unterstützung zu grossem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 16. Juli 1907 wurde ich, Kurt Wolff, als Sohn des Fabrikbesitzers Dr. August Wolff in Bielefeld geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Von Ostern 1917 bis Ostern 1926 besuchte ich das Realgymnasium zu Bielefeld, woselbst ich meine Reifeprüfung ablegte. Vom Sommersemester 1926 bis Sommersemester 1927 studierte ich an der Universität Freiburg i. Br. Vom Wintersemester 1927/28 bis Sommersemester 1930 studierte ich in Bonn. Hier legte ich im Sommersemester 1929 den ersten Teil meines Verbandsexamens bei Herrn Prof. Dr. Reinbold und Herrn Prof. Dr. Dilthey ab. Wintersemester 1930/31 besuchte ich die Universität Berlin, wo ich im Sommersemester 1931 bei Herrn Prof. Dr. Bodenstein und im Wintersemester 1931/32 bei den Herren Professoren Schlenk und Leuchs den zweiten Teil meines Verbandsexamens ablegte.

Vorlesungen und Übungen besuchte ich bei den Herren Professoren Staudinger, Olin, Pfeiffer, Dilthey, Konen, Reinbold, Witzinger, Schlenk, Leuchs, Bodenstein und Köhler.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig